



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001192267 A**(43) Date of publication of application: **17.07.01**

(51) Int. Cl.

**C04B 35/46  
H01L 41/187**(21) Application number: **2000313936**(22) Date of filing: **13.10.00**(30) Priority: **29.10.99 JP 11310177**(71) Applicant: **TDK CORP**(72) Inventor: **OKA HITOSHI  
HIROSE MASAKAZU  
TERAUCHI JUNJI  
WATANABE YASUO****(54) PIEZOELECTRIC CERAMICS****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide piezoelectric ceramics which contains no lead and has a high Curie point and excellent piezoelectric characteristics.

**SOLUTION:** The piezoelectric ceramics is a piezoelectric ceramic material utilizing thickness shear vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is an element or a group of elements, selected from Sr, Ba and Ca), Bi, Ti and O, and contains  $\text{MII} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula  $\text{Sr}_x \text{Ba}_y \text{Ca}_z$ ,  $x+y+z=1$ ,  $0.2x \leq 1$ ,  $0.2y \leq 0.9$ , and  $0.2z \leq 1$ ; a

piezoelectric ceramic material utilizing thickness longitudinal vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is as defined above), Bi, Ti and O, and contains  $\text{MII} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula  $\text{Sr}_x \text{Ba}_y \text{Ca}_z$ ,  $x+y+z=1$ ,  $0.2x \leq 0.9$ ,  $0.2y \leq 0.9$ , and  $0.2z \leq 1$ ; or a piezoelectric ceramic material which is a bismuth layer compound containing Ca, Bi, Ti, Ln (a lanthanoid element) and O, and contains  $\text{Ca} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein the atomic ratio of  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ca})$  meets the relational expression  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ca}) < 0.5$ .

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-192267  
(P2001-192267A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/46             |      | C 0 4 B 35/46 | J           |
| H 0 1 L 41/187            |      | H 0 1 L 41/18 | 1 0 1 J     |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-313936 (P2000-313936)  
(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-310177  
(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
(72) 発明者 岡 均  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(72) 発明者 廣瀬 正和  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(74) 代理人 100082865  
弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi,Ti,O_x$ 型結晶を含み、 $M^{1+}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 1$ であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z < 1$ であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。Ca、Bi、Ti、Ln (ランタノイド) およびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $CaBi,Ti,O_x$ 型結晶を含み、原子比Ln/(Ln+Ca)が $0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$ である圧電セラミックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、 $M^{1+}$ 中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項2】  $x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$

である請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素)、Bi、TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶のc軸長さが41.00Å以上であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項4】 前記 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶のc軸長さが41.30Å以上である請求項3の圧電セラミックス。

【請求項5】 前記 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶のc軸長さが41.80Å以下である請求項3または4の圧電セラミックス。

【請求項6】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、 $M^{1+}$ 中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x < 0.9、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z < 1$$

であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項7】  $y \leq -0.8x+0.9$

である請求項6の圧電セラミックス。

【請求項8】  $-0.2x+0.3 \leq z$

である請求項6の圧電セラミックス。

【請求項9】 ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドをLnで表したとき、原子比Ln/(Ln+ $M^{1+}$ ) 40

$$0 < Ln/(Ln+M^{1+}) < 0.5$$

である請求項1～8のいずれかの圧電セラミックス。

【請求項10】 Ca、Bi、Ti、Ln (ランタノイド) およびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $CaBi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、原子比Ln/(Ln+Ca) が

$$0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$$

である圧電セラミックス。

【請求項11】 Mn酸化物を含有する請求項1～10 50

のいずれかの圧電セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】 圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを生ずる逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】 現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT ( $PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体)系や、正方晶系のPT ( $PbTiO_3$ )系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】 しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300～350℃程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230～250℃なので、キュリー点が300～350℃程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

30 【0005】 また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛( $PbO$ )を多量(60～70質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】 鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の $BaTiO_3$ がよく知られているが、これはキュリー点が120℃と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-xNaNbO_3$ 固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超えるものは記載されていない。

【0007】 キュリー点を500℃以上にできる圧電体

としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる $Q_{\max}$ が小さいという問題がある。 $Q_{\max}$ とは、位相角の最大値を $\theta_{\max}$ としたときの $\tan \theta_{\max}$ である。すなわち、 $X$ をリアクタンス、 $R$ をレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q (= |X|/R)$ の最大値である。 $Q_{\max}$ が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】第16回強誘電体応用会議(1999.5.26-29)の講演予稿集第97~98ページには、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物の $Q_{\max}$ を向上させる報告が記載されている。この報告には、鉛を含有しないビスマス層状化合物として $(Sr_{1-x}Me_x)Bi,Ti,O_3$ が記載されている。 $Me = Ba, Ca, La, Sm, Gd$ であり、 $Ba$ および $Ca$ は $x \leq 0.1$ の範囲で、 $Sm$ および $Gd$ は $x \leq 0.4$ の範囲で、 $La$ は $x \leq 0.5$ の範囲で添加されている。上記講演予稿集では、厚み縦基本振動における $Q_{\max}$ を測定しており、Fig.2には、 $La$ の添加により $Q_{\max}$ が向上することと、 $Ba$ または $Ca$ の添加により $Q_{\max}$ が低下することが示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)~(11)の本発明により達成される。

(1)  $M^{11}$  ( $M^{11}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される元素)、 $Bi, Ti$ ならびに $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、 $M^{11}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、 $x+y+z=1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.9, 0 \leq z \leq 1$ であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

(2)

$x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$

である上記(1)の圧電セラミックス。

(3)  $M^{11}$  ( $M^{11}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される少なくとも1種の元素)、 $Bi, Ti$ ならびに $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.00 \text{ \AA}$ 以上であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

(4) 前記 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.30 \text{ \AA}$ 以上である上記(3)の圧電セラミックス。

(5) 前記 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.80 \text{ \AA}$ 以下である上記(3)または(4)の圧電セラミックス。

(6)  $M^{11}$  ( $M^{11}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択さ

れる元素)、 $Bi, Ti$ および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、 $M^{11}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、 $x+y+z=1, 0 \leq x < 0.9, 0 \leq y \leq 0.9, 0 \leq z < 1$ であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。

(7)

$y \leq -0.8x+0.9$

である上記(6)の圧電セラミックス。

(8)

$-0.2x+0.3 \leq z$

である上記(6)の圧電セラミックス。

(9) ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドを $Ln$ で表したとき、原子比 $Ln/(Ln+M^{11})$ が $0 < Ln/(Ln+M^{11}) < 0.5$

である上記(1)~(8)のいずれかの圧電セラミックス。

(10)  $Ca, Bi, Ti, Ln$  (ランタノイド)および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $CaBi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、原子比 $Ln/(Ln+Ca)$ が

$0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$

である圧電セラミックス。

(11)  $Mn$ 酸化物を含有する上記(1)~(10)のいずれかの圧電セラミックス。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、以下に説明する第1の態様、第2の態様および第3の態様を包含する。

【0012】第1の態様

第1の態様の圧電セラミックスは、 $M^{11}$  ( $M^{11}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される元素)、 $Bi, Ti$ および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含む複合酸化物である。第1の態様における圧電セラミックスは、厚みすべり振動で使用される。その理由を以下に説明する。

【0013】本発明者らが、 $SrBi,Ti,O_3$ 系ビスマス層状化合物について研究を重ねた結果、厚み縦基本振動では比較的高い $Q_{\max}$ が得られることが確認できたが、スプリアス振動が多くなり、その結果、安定した発振が不可能となることがわかった。そこで本発明者らは、厚み縦振動の3次高調波で圧電特性を測定した。その結果、スプリアス振動は減少するが、 $Q_{\max}$ が小さくなってしまったことがわかった。さらに本発明者らは、厚みすべり基本振動で圧電特性を測定したところ、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きな $Q_{\max}$ が得られることがわかった。

【0014】ところで、前記講演予稿集第101~102ページには、 $Bi$ 層状化合物である $CaBi,Ti,O_3$ を用い、内部電極を挟んだ2層構造とすることにより、TEモード(厚み縦振動モード)2次高調波の閉じ込めを実現したことが報告されている。この報告には、

10

20

30

40

50

本質的なスプリアスのない共振特性が示されている。ただし、同報告に示されるような2層構造とするためには、セラミック素体と内部電極とを同時に焼成する必要がある。積層セラミックコンデンサ等の積層型部品では、内部電極材料としてAg、Pd、またはこれらの合金を使用することが一般的であるが、 $\text{CaBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ の焼成温度はAgの融点よりも高いため、Agは使用できない。また、Pdは焼成時にBiと反応してしまうため、Pdも使用できない。したがって、内部電極に高価なPtを使用せざるを得ないという問題がある。

【0015】厚みすべり振動を用いることによる効果は、 $\text{M}^{1+}$ 中の原子比を $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z$ で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲において実現する。 $\text{M}^{1+}$ に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが溶融しやすくなる。これは、後述する第2の態様においても同様である。

【0016】また、 $\text{M}^{1+}$ に占めるCaの比率が高くなりすぎると、抗電界が高くなって分極が困難となる。この点を考慮すると、 $z < 1$ とすることが好ましく、 $z \leq 0.8$

とすることがより好ましい。これは、第2の態様においても同様である。ただし、後述するランタノイド酸化物を含有させた場合には、 $\text{M}^{1+}$ に占めるCaの比率が高くて、例えば $z=1$ であっても、分極に関して問題は生じない。

【0017】本発明者らの実験によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、 $\text{M}^{1+}$ 中の原子比を以下に示すように最適化することにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。具体的には、共振周波数の温度特性の平坦化のためには、 $\text{M}^{1+}$ 中の原子比を

$$x/6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$$

で表される範囲内に設定することが好ましい。この範囲は、図1に示す三元組成図中のハッチング領域である。

【0018】また、本発明者らは実験の結果、 $\text{M}^{1+}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶のc軸長さを41.00Å以上、好ましくは41.30Å以上とすれば、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることを見いだした。c軸長さは、 $\text{M}^{1+}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶の構成元素（例えばSr）の一部をイオン半径の異なる他の元素（例えばBaおよび/またはCa）で置換することにより変更することができる。そのため本発明では、c軸長さが上記範囲内となるように置換元素および置換量を適宜選択すればよい。ただし、 $\text{M}^{1+}$ 中の原子比を表すxおよびyが上記した

$$x/6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$$

を満足するように置換した場合においてc軸長さを上記

範囲内とすれば、共振周波数の温度特性を著しく平坦にすることができる。なお、c軸が長すぎると共振周波数の温度特性がかえって悪くなってしまうため、c軸長さは41.80Å以下であることが好ましい。c軸長さは、X線回折により測定することができる。

【0019】これ以降の説明は、第1の態様、第2の態様および第3の態様において共通である。

【0020】本発明の圧電セラミックスにおいて、 $Q_{\text{max}}$ をさらに向上させるためには、ランタノイド酸化物を含有させることが好ましい。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。ランタノイド(Ln)を含有する場合、原子比 $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{1+})$ は、

$$0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{1+}) < 0.5$$

であり、好ましくは

$$0.03 \leq \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{1+}) \leq 0.3$$

である。 $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{1+})$ が大きすぎると、 $Q_{\text{max}}$ がかえって低くなってしまう。Ln酸化物の添加による $Q_{\text{max}}$ の向上は、焼結性の向上によると考えられる。

【0021】また、Mn酸化物を含有させることによっても $Q_{\text{max}}$ を向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、 $Q_{\text{max}}$ を著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に $Q_{\text{max}}$ 向上効果が高くなる。

【0022】また、Co酸化物を含有させることによっても $Q_{\text{max}}$ を向上させることができる。 $Q_{\text{max}}$ 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0023】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $\text{M}^{1+}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $\text{M}^{1+}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶の $\text{M}^{1+}$ サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、ま

た、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0024】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に  $(M^{1+}_{1-x}, Ln_x) Bi, Ti, O_1$  とすればよく、また、Mn酸化物やCo酸化物を含有する場合には、これにMnOやCoOが付加されたものとすればよいが、これらから偏倚していてもよい。例えば、Tiに対する  $M^{1+} + Ln$  の比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれていてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 $Q_{max}$  をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属

元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0025】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、PbO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPb

が含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0026】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0027】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも380℃以上とすることができ、430℃以上とすることも容易である。

【0028】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。

#### 【0029】第2の態様

第2の態様の圧電セラミックスは、第1の態様の圧電セラミックスと同様に、 $M^{1+} Bi, Ti, O_1$  系組成を有する。ただし、第2の態様の圧電セラミックスは、厚み縦振動で使用される。

【0030】本発明者らがSrBi,Ti,O<sub>1</sub>系ピスマス層状化合物について研究を重ねた結果、厚み縦振動の3次高調波で使用した場合において、従来になく高い $Q_{max}$ が得られる組成範囲を見いだした。第2の態様の圧電セラミックスの組成は、この範囲内にある。

【0031】第2の態様の圧電セラミックスでは、 $M^{1+}$ 中の原子比が、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z < 1$ であり、好ましくは、さらに、 $y \leq -0.8x + 0.9$

を満足すること、すなわち図2に示す三元組成図のハッチング領域中にx、y、zが存在することが望ましい。また、より好ましくは、さらに、 $-0.2x + 0.3 \leq z$

を満足すること、すなわち図3に示す三元組成図のハ

ッチング領域中にx、y、zが存在することが望ましい。

#### 【0032】第3の態様

第3の態様の圧電セラミックスは、第1の態様の圧電セラミックスにおいて、元素 $M^{1+}$ としてCaだけを使用し、かつ、Ln酸化物を必須としたものである。ただし、第3の態様の圧電セラミックスでは、使用モードは限定されず、厚みすべり振動以外の振動モードも利用できる。

【0033】第3の態様の圧電セラミックスは、Ln酸化物を含有するため、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti,O<sub>1</sub>系セラミックスに比べ、 $Q_{max}$ が大きくなる。また、前述したように、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti,O<sub>1</sub>系セラミックスは分極が困難であるが、Ln酸化物の添加によりこれが改善される。

#### 【0034】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0035】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{1+} CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0036】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは700~1000℃、より好ましくは750~850℃である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。

【0037】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。この粉碎により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1~5μm程度とすることが好ましい。

【0038】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~8質量%程度)添加した後、100~400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0039】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100~1250℃の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中に行ってもよい。

【0040】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150~250℃、分極時間は

1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0041】

【実施例】実施例1（第1の態様、第3の態様）

以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0042】出発原料として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ の各粉末を、最終組成が $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{1-x-y-z}\text{Ln}_x\text{Bi}_y\text{Ti}_z\text{O}_{3+2x}$ となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより16時間湿式混合した。最終組成におけるSr、Ba、CaおよびLnの含有量をそれぞれ示すx、y、zおよびaと、MnOに換算したMn酸化物の含有量とを、表1に示す。

【0043】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は800～1000℃の範囲から選択した。得られた仮焼物を乳鉢で粗粉碎した後、さらに、らいかい機で粉碎した。次いで、ボールミルで16時間微粉碎した後、乾燥した。次いで、バインダとして純水を6質量%加えた後、プレス成形し、平面寸法40mm×40mm、厚さ13mmの仮成形体を得た。この仮成形体を真空パックした後、245MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

【0044】得られた成形体を焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1120～1235℃の範囲から選択し、焼成時間は4時間とした。

【0045】得られた焼結体から、平面寸法30mm×10mm、厚さ5.5mmのブロックを切り出した後、その上下面にAg電極を塗布し、650℃で10分間熱処理を施して焼き付けた。

【0046】次いで、250℃のシリコンオイルバス中において、 $1.1 \times E_c$  (MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。なお、上記 $E_c$ は、250℃における各焼結体の抗電界である。

【0047】分極されたブロックから、平面寸法30mm×5.5mm、厚さ0.45mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さを325μmとし、さらに、分極方向が長さ3mmの辺と平行となるように、平面寸法7mm×3mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚みすべり振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1.5mm、厚さ1μmとした。

【0048】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚みすべり振動の基本波モードでインピーダンス特性を測定し、Qmaxを求めた。結果を表1に示す。

【0049】また、各サンプルについて-40～85℃の温度範囲で共振周波数 $f_r$ を測定し、温度T（T=-40℃、-10℃、20℃、50℃、85℃）における共振周波数 $f_{r1}$ と20℃における共振周波数 $f_{r20}$ とを用いて、

$$\Delta f_r = f_{r1} / f_{r20}$$

により、20℃を基準とした共振周波数 $f_r$ の変化率 $\Delta f_r$ を求めた。その結果、T=-40～85℃の範囲において $f_r$ はほぼ直線的に変化したため、 $\Delta f_r$ の温度依存性を最小二乗法により直線近似し、その傾き（表1に示す $f_r \text{ TC}$ ）により共振周波数の温度依存性を評価した。 $f_r \text{ TC}$ が小さいほど、共振周波数の温度依存性が小さいことになる。

【0050】また、各サンプルについて、 $\text{M}^{11}\text{Bi}$ 、 $\text{TiO}_2$ 型結晶のc軸長さを以下の手順で測定した。まず、焼結体を粉碎し、標準物質であるSi粉末を粉砕物に対し体積比で約1/5から1/3程度加え、めのう乳鉢で混合した。得られた混合物について、粉末X線回折装置（マックスサイエンス社製）を用い、

ターゲット：CuK $\alpha$ 、

管電圧：45kV、

管電流：40mA

とし、連続スキャン法において

2 $\theta$ 測定範囲：10～60度、

スキャンスピード：1度/分

として、X線回折プロファイルを得た。このX線回折プロファイルをスムージングし、次いでCuK $\alpha_2$ 線に起因する反射を除去した後、各ピークの位置を決定した。

次に、標準物質として混合したSiの各ピークについて、このプロファイルにおける2 $\theta$ の実測値と、JCPDSカードNo.27-1402に記載されているSiピークの2 $\theta$ との差を求め、この差を平均した。得られた平均値を、2 $\theta$ の補正値とした。次に、X線回折プロファイル中の各ピークについて、JCPDSカードNo.35-0757のBaBi $_2$ Ti $_2$ O $_{11}$ に基づいて面指数付けを行った。次に、(006)、(008)、(0010)、(101)、(103)、(105)、(107)、(109)、(110)、(0018)、(1110)、(200)、(1118)および(219)の14本のピークを対象として、ピークの指数と2 $\theta$ の補正値とから、誤差関数自動計算法により格子定数を算出した。結果を表1に示す。なお、計算対象のピーク同士が重なって区別しにくい場合や、計算対象のピークとSiのピークとが重なった場合、そのピークは計算から除外した。

【0051】

【表1】

10

20

30

40

第1および第3の態様：厚みすべり基本振動

| サンプル<br>No. | Sr量<br>x | Ba量<br>y | Ca量<br>z | Ln<br>種類 | Ln量<br>a | MnO<br>(質量%) | $Q_{max}$ | frTC<br>(ppm/°C) | c軸長さ<br>(Å) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-----------|------------------|-------------|
| 101         | 1.000    | --       | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 20.6      | -87              | 41.00       |
| 102         | 0.889    | 0.111    | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 18.8      | -77              | 41.10       |
| 103         | 0.778    | 0.222    | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 19.5      | -65              | 41.18       |
| 104         | 0.556    | 0.444    | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 18.2      | -49              | 41.41       |
| 105         | 0.333    | 0.667    | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 17.7      | -43              | 41.57       |
| 106         | 0.889    | --       | 0.111    | La       | 0.1      | 0.31         | 19.0      | -86              | 40.97       |
| 107         | 0.778    | --       | 0.222    | La       | 0.1      | 0.31         | 21.4      | -84              | 40.96       |
| 108         | 0.556    | --       | 0.444    | La       | 0.1      | 0.31         | 19.0      | -79              | 40.86       |
| 109         | 0.333    | --       | 0.667    | La       | 0.1      | 0.31         | 24.5      | -78              | 40.81       |
| 110         | --       | --       | 1.000    | La       | 0.1      | 0.31         | 25.2      | -77              | 40.68       |
| 111         | 0.556    | 0.222    | 0.222    | La       | 0.1      | 0.31         | 10.3      | -61              | 41.07       |

【0052】表1に示す各サンプルでは、十分に大きな $Q_{max}$ が得られている。また、 $M^{1+}$ 中の組成比を選択することにより、frTCを絶対値で50 ppm/°C以下とすることがわかる。表1では、 $M^{1+}Bi, Ti, O_1$ 型結晶のc軸長さが41.30 Å以上のとき、frTCが絶対値で50 ppm/°C以下となっている。

【0053】なお、 $M^{1+}$ としてBaだけを用いたほかはサンプルNo.101と同様にして比較サンプルNo.112を作製し、また、Laを添加しなかったほかは比較サンプルNo.112と同様にして比較サンプルNo.113を作製したところ、これらの比較サンプルでは素体が溶融してしまった。

【0054】表1に示すサンプルのキュリー温度は、すべて382°C以上であった。これらのサンプルのうち、\*

第1の態様：厚みすべり基本振動

| サンプル<br>No. | Sr量<br>x | Ba量<br>y | Ca量<br>z | Ln<br>種類 | Ln量<br>a | MnO<br>(質量%) | $Q_{max}$ | frTC<br>(ppm/°C) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-----------|------------------|
| 201         | 0.556    | 0.444    | --       | Sm       | 0.1      | 0.31         | 8.9       | -45              |
| 202         | 0.556    | 0.444    | --       | Gd       | 0.1      | 0.31         | 6.9       | -45              |
| 203         | 0.556    | 0.444    | --       | Yb       | 0.1      | 0.31         | 5.8       | -48              |
| 204         | 0.556    | 0.444    | --       | Nd       | 0.1      | 0.31         | 6.9       | -46              |
| 205         | 0.556    | 0.444    | --       | Dy       | 0.1      | 0.31         | 4.6       | -44              |
| 206         | 0.556    | 0.444    | --       | Ho       | 0.1      | 0.31         | 4.0       | -45              |
| 207         | 0.556    | 0.444    | --       | Er       | 0.1      | 0.31         | 2.4       | -46              |

【0057】表2に示す各サンプル、すなわちLa以外のランタノイドを添加したサンプルは、Laを用いたサンプルNo.104と同条件で焼成した。すなわち、これらのサンプルでは、焼成条件を最適化しなかった。そのため、これらのサンプルではLa添加のサンプルに比べ $Q_{max}$ がかなり低くなっている。ただし、共振周波数の温度特性はLa添加のサンプルNo.104と同等以上となっている。

【0058】なお、表2に示す各サンプルにおける $M^{1+}Bi, Ti, O_1$ 型結晶のc軸長さは、サンプルNo.104とほぼ同じであった。

【0059】表2に示すサンプルのキュリー温度は、す

\* Ln酸化物を含有するものと含有しないものについて、断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、比較を行ったところ、Ln酸化物含有により空孔が減少し、焼結体が緻密化していることが確認された。表1に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $M^{1+}Bi, Ti, O_1$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

#### 【0055】実施例2（第1の態様）

Lnとして表1に示す元素を用いたほかはサンプルNo.104と同様にして圧電セラミックスサンプルを作製し、これらについて実施例1と同様な測定を行った。結果を表2に示す。

#### 【0056】

#### 【表2】

べて382°C以上であった。また、表2に示すサンプルでは、表1に示すLn酸化物含有サンプルと同様に焼結体の緻密化が認められた。また、表2に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $M^{1+}Bi, Ti, O_1$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

#### 【0060】実施例3（第2の態様、第3の態様）

表3に示す組成としたほかは実施例1と同様にして、焼結体を作製した。得られた焼結体から、平面寸法30mm×30mm、厚さ0.55mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さ435μmの薄板を得た。この薄板の上下面にCu電極を蒸着により形成し、電界強度を1.5×E<sub>c</sub> (MV/m)以上としたほかは実施例1と同様にし



て分極処理を施した。

【0061】次いで、 $\text{FeCl}_2$ 溶液を用いてエッチングすることによりCu電極を除去した後、分極方向が厚さ方向となるように、平面寸法7mm×4.5mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1.5mm、厚さ1 $\mu\text{m}$ とし \*

＊た。

【0062】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス特性を測定し、 $Q_{\text{max}}$ を求めた。結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

第2および第3の態様：厚み縦振動（3次高調波）

| サンプル<br>No. | Sr量<br>x | Ba量<br>y | Ca量<br>z | Ln<br>種類 | Ln量<br>a | MnO<br>(質量%) | $Q_{\text{max}}$ |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|------------------|
| 301         | 0.333    | --       | 0.667    | La       | 0.1      | 0.31         | 18.0             |
| 302         | --       | --       | 1.000    | La       | 0.1      | 0.31         | 14.8             |
| 303 (比較)    | 1.000    | --       | --       | La       | 0.1      | 0.31         | 7.6              |

【0064】表3から、圧電セラミックスの組成を第2の態様で限定する範囲内とすることにより、厚み縦振動の3次高調波を用いた場合でも十分に大きな $Q_{\text{max}}$ が得られることがわかる。また、表3では、第3の態様においても十分に大きな $Q_{\text{max}}$ が得られている。

【0065】表3に示すサンプルのキュリー温度は、すべて500℃以上であった。表3に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $\text{M}^{1+}\text{Bi,Ti,O}_1$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

【0066】

※【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まない圧電セラミックスにおいて $Q_{\text{max}}$ を大きくすることができるので、安定した発振および低電圧での発振が可能となる。

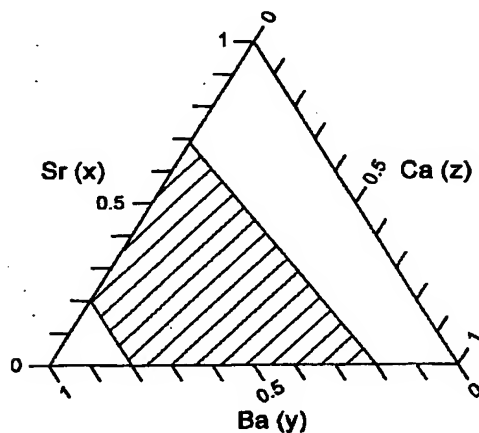
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

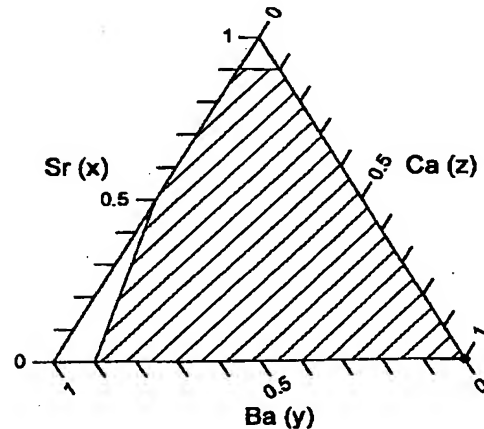
【図2】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

【図3】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

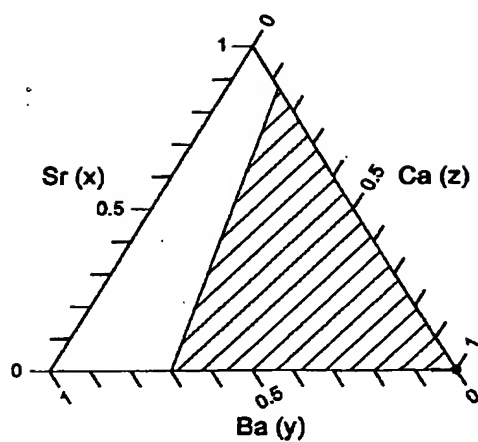
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 渡辺 康夫  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内